

日本国特許庁

06.01.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-108199

[ST.10/C]:

[JP2002-108199]

出願人

Applicant(s):

東洋紡績株式会社

REC'D 14 MAR 2003

V-20

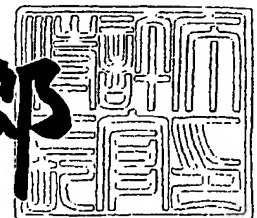
107

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010587

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0256

【提出日】 平成14年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/04
B29C 55/02
B32B 27/36

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 吉田 成人

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 河原 恵造

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 小林 久人

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

 【氏名】 竹内 邦夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式
会社 犬山工場内

 【氏名】 小田 尚伸

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式

会社 犬山工場内

【氏名】 永野 熙

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋小網町17番9号 東洋紡績株式会
社 東京支社内

【氏名】 森 啓治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式
会社 本社内

【氏名】 藤田 裕久

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易引裂き性乳酸系ポリエステルフィルムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の少なくとも片面に、(A)の融点 Tm_A に対し $Tm_B \geq Tm_A + 10^\circ C$ なる融点 Tm_B を有する樹脂(B)を、フィルム全体の厚さに対して(B)が5~60%の厚みになるように積層した未延伸積層フィルムを、少なくとも一軸方向に延伸した後、 $Tm_A - 10^\circ C \leq T_s < Tm_B + 10^\circ C$ を満たす温度 T_s にて熱処理を行うことを特徴とする乳酸系ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は生分解性の延伸ポリエステルフィルム、特に耐熱性、保香性、耐水性、力学特性に優れ、且つ、包装用フィルムやテープ用フィルムとして有用な易引裂き性と易ひねり性を具備した乳酸系延伸ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、易引裂き性の優れたフィルムとしてセロハンが知られている。セロハンは、その優れた透明性と易引裂き性、ひねり固定性等の特性により食品、医薬品用包装材料、粘着テープ用素材等に広く用いられている。しかし、一方ではセロハンは吸湿性を有するため特性が季節により変動し一定の品質のものを常に供給することは困難である。またセロハンは、その製造工程において多量の硫酸、二硫化炭素といった毒性の高い物質を使用するため環境への流出時に重大な問題となる恐れがある。

【0003】

一方、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とした包装用袋や粘着テープは、フィルムの強靱性、耐熱性、耐水性、透明性は優れているが、一方で、包装用袋としては開封時に口が引き裂きにくい欠点やひねり固定性が劣るためにひ

ねり包装用に用いることができないという欠点、粘着テープとしては手やディスプレイで切りにくい等の欠点があった。

【0004】

上記欠点を解決する方法として、一軸方向に配向させたポリエステルフィルム（特公昭55-8551号公報）やジエチレングリコール成分などを共重合させたもの（特公昭56-50692号公報）や低分子量のポリエステル樹脂を用いるもの（特公昭55-20514号公報）などが提案されている。

【0005】

しかしながら、上記従来技術において一軸方向に配向させる方法は、配向方向へは直線的に容易に切れるが配向方向以外には切れにくいという欠点を有している。また、ジエチレングリコール成分などを共重合させる方法は、共重合によりポリエチレンテレフタレート本来の特性が失われるという欠点を有している。さらに、低分子量のポリエステル樹脂を用いる方法は、延伸工程で破断しやすいため実用的ではなかった。

【0006】

これに対し特開平5-104618号公報では、ポリエステルフィルムを融点の異なるポリエステル樹脂からなる多層構成とし、製造工程において熱処理温度を制御することにより、ポリエステル樹脂の耐熱性、保香性、耐水性、強靱性といった特性は維持しつつ易引裂き性と易ひねり性も実現させている。また、延伸工程における破断トラブルも軽減させている。しかし、このフィルムでも引き裂き性とひねり固定性は必ずしも十分ではなく、又、生分解性も無いので、環境への負荷は考慮されていない問題があった。

【0007】

一方、近年、廃棄物問題の深刻化から、より環境負荷の小さな包装用材料、テープ材料の普及が望まれている。すなわち、ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル等をフィルム、シートの形態で埋め立て廃棄した場合、これらが腐食、分解しにくいことから、自然環境下に残存し、環境汚染の一因となる。また、焼却処分においては素材自体、あるいは多岐にわたる積層材、添加剤の高発熱による焼却炉の損傷、有害ガスの発生がもたらされ望ましくない。

【0008】

このような問題に対処するため、自然界に存在する微生物に容易に分解される生分解性素材の開発が進められており、注目されている。なかでも乳酸系ポリエステルは耐熱性、保香性、透明性、強靱性、成形加工性に優れ、包装用素材、テープ素材、容器、電子部品関連材料など広範囲にわたる用途展開が実現されつつある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、セロハンフィルムの特長である易引裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、且つ乳酸系ポリエステルフィルムの特長である耐熱性、保香性、強靱性等を合わせて有する環境対応型の生分解性フィルムを提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の少なくとも片面に、(A)の融点 Tm_A に対し $Tm_B \geq Tm_A + 10^\circ C$ なる融点 Tm_B を有する樹脂(B)をフィルム全体の厚さに対して(B)が5~60%の厚みになるように積層した未延伸積層フィルムを、少なくとも一軸方向に延伸した後、 $Tm_A - 10^\circ C \leq T_s < Tm_B$ を満たす温度 T_s にて熱処理を行うことを特徴とする乳酸系ポリエステルフィルムの製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の乳酸系ポリエステル樹脂(A)および(B)に用いられる乳酸系ポリエステルとしては、例えば、L-乳酸重合体、D-乳酸重合体、またはそれらのブレンド体、共重合体などが挙げられる。たとえば、L-乳酸、D-乳酸、あるいは両者を直接重合して得られる重合体、あるいは、L-乳酸、D-乳酸、あるいは両者からなる環状二量体を開環重合して得られる重合体、あるいは、L-乳酸、D-乳酸、あるいは両者と通常のヒドロキシカルボン酸を直接重合して得られる重合体などを用いることができる。ここで乳酸系ポリエステル樹脂(A)に用いられるポリエステルは

、乳酸系ポリエステル樹脂(B)に用いられるポリエステルの融点よりも10℃以上、好ましくは20℃以上低い融点を有するポリエステルである。乳酸系ポリエステル樹脂(A)及び(B)の融点を制御する方法としては、たとえば乳酸重合体中のD-乳酸比率を変える方法、ヒドロキシカルボン酸成分の比率を変える方法などが挙げられる。

乳酸系ポリエステル樹脂(A)及び(B)のポリエステルの重量平均分子量は、いずれも、5万以上50万以下が好ましく、特に好ましくは8万以上30万以下である。重量平均分子量が5万未満の場合、原料を溶融押出ししてキャスティングを行う際に製膜が不安定となりやすく、逆に50万を越えると、押出し機内での圧力上昇のために溶融押出しが困難となりやすい。

【0012】

本発明の乳酸系ポリエステル樹脂(A)及び(B)のポリエステルには、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の各種添加材、例えば滑剤、顔料、熱安定化材、酸化防止剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤等が添加されていてもよい。

【0013】

乳酸系ポリエステル樹脂(B)層の厚みは全厚みの5%以上、60%以下、好ましくは15%~50%の厚みが好ましい。乳酸系ポリエステル樹脂(B)層の厚みが全厚みの5%未満の場合は、得られるフィルムの強度が不十分なものとなり、実用上支障が出る。また乳酸系ポリエステル樹脂(B)層の厚みが全厚みの60%を越えると十分な引き裂き性とひねり性が得られず好ましくない。また乳酸系ポリエステル樹脂(A)層と乳酸系ポリエステル樹脂(B)層の構成は、3層(B/A/B、A/B/A)または2層(B/A)の構成のいずれでも構わない。さらに、延伸フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、包装用袋や粘着テープなどの用途においては、12 μ m~30 μ mが好適な厚みである。

【0014】

本発明における未延伸積層フィルムの製造方法は、下記のいずれであっても構わない。(1)複数の押出機等の中で融点以上の温度で別々に溶融し、ダイス出口から押し出して成形した未延伸フィルム同士を加温状態でラミネートする方法、(2)一方の未延伸フィルムの表面に、他方の溶融フィルムを溶融ラミネートする

方法、(3)共押し出し法により、フィードブロック内またはダイス内で溶融状態で積層させダイス出口より押し出して冷却固化する方法がある。

【0015】

押出し温度は、高融点側のポリエステル(B)の融点 T_{m_B} に対し $T_{m_B} \sim (T_{m_B} + 70^\circ\text{C})$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $(T_{m_B} + 20^\circ\text{C}) \sim (T_{m_B} + 50^\circ\text{C})$ の範囲である。押出し温度が T_{m_B} 未満であると、押出し機内での圧力上昇により押出しが困難となりやすい。一方、 $(T_{m_B} + 70^\circ\text{C})$ を越えると、乳酸系ポリエステル樹脂の熱分解が進行するため好ましくない。本発明で用いる押出機のダイは、環状または線状のスリットを有するものどちらでもよい。

【0016】

このようにして得られた未延伸積層フィルムは、乳酸系ポリエステル樹脂(A)及び乳酸系ポリエステル樹脂(B)のガラス転移点のうちの高い方の温度以上、ポリエステル樹脂(A)の融点 T_{m_A} 以下の温度で一軸延伸または二軸延伸を行う。延伸倍率は、一軸延伸の場合は少なくとも1.5倍以上、好ましくは3倍～7倍であり、二軸延伸の場合は各方向それぞれ1.5倍～10倍、面積倍率で10倍以上、好ましくは16倍以上である。また、二軸延伸の場合は、逐次二軸延伸方式、同時二軸延伸方式のいずれでも構わない。

本発明の延伸装置としては、例えば、インフレーション製膜機、ロール延伸機、テンター延伸機（横方向延伸タイプ、パンタグラフ式同時二軸延伸タイプ、リニアモーター駆動式同時二軸延伸タイプ）などが挙げられる。

【0017】

本発明においては、延伸したフィルムを $T_{m_A} - 10^\circ\text{C} \leq T_s < T_{m_B} + 10^\circ\text{C}$ を満たす温度 T_s で、より好ましくは $T_{m_A} \leq T_s < T_{m_B}$ を満たす温度で2秒～30秒間、より好ましくは5秒～15秒間、熱処理を行うことが重要である。熱処理は固定幅で行うことができるが、弛緩しながら、あるいは張力を与えながら熱処理を行うこともできる。熱処理の温度が、 $T_s < T_{m_A} - 10^\circ\text{C}$ である場合、乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の分子配向を崩すことができず良好な引き裂き性、ひねり固定性を得ることはできない。また、 $T_s > T_{m_B} + 10^\circ\text{C}$ である場合は、フィルムに穴空が生ずるか、もしくはフィルム自体溶融してしまい製膜が困難となる。

すなわち、適切な温度による熱処理操作と、構成厚みの制御により、引き裂き性、ひねり性を与える分子配向の崩壊した層と、乳酸系ポリエステル延伸フィルムが本来持つ特性である耐熱性、強靱性を与える分子配向を維持した層とをバランスさせることができ、相反する物性を両立させることが可能となるのである。

【0018】

すなわち本発明では、融点の異なる乳酸系ポリエステル(A)層及び(B)層からなる未延伸積層フィルムを少なくとも1方向に延伸した後、低融点を有するポリエステル(A)の融点 T_{m_A} より10℃低い温度以上で、かつ高融点を有するポリエステル(B)の融点 T_{m_B} より10℃高い温度未満で熱処理を実施することにより、各層に以下の特性を付与できる。

ポリエステル(A)層は延伸工程で配向を崩し脆化させ、引き裂き性とひねり固定性を有する層とする。

ポリエステル(B)層は配向を維持したまま乳酸系ポリエステルフィルム本来の耐熱性等を有する層とする。

すなわち、2種の異なる特性を有する積層フィルムにすることにより、乳酸系ポリエステルフィルム本来の優れた特性を有しつつ良好な易引き裂き性と易ひねり固定性を具備した乳酸系ポリエステルフィルムが得ることができる。

【0019】

また、本発明においては、製造工程において公知のコーティング手法によって接着性、印刷性改良のための表面加工がなされてもよい。また、表面エネルギーを向上させる目的で、製造工程あるいは製造後においてコロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面加工を施しても構わない。

【0020】

また、本発明の製造方法で製造された延伸熱処理後の乳酸系ポリエステルフィルムは、包装用素材などに使用するため、ドライラミネート、押出しラミネート等の公知の手法を用いて各種生分解性ポリエステル層を積層させ、熱シール可能な生分解性フィルムに加工することができる。

【0021】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。実施例および比較例における評価の方法については(a)～(c)の方法で行った。

【0022】

(a) 端裂抵抗：JIS C2318-1975に準じて測定し、平均値で評価した。

(b) 引き裂き性：官能評価を行った。幅15mmのテープ状サンプルを手で切断した時、容易に手で引き裂けるものを◎、多少劣るが容易に引き裂けるものを○、容易に手で引き裂けないものを×とした。

【0023】

(c) ひねり性：官能評価を行った。幅30mmのテープ状サンプルを手でひねった時、ひねった状態でもとに戻らないものを○、ひねった状態を維持できないものを×とした。

【0024】

(実施例1)

乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の原料として融点が145℃のD-乳酸比率が10%であるL-乳酸系共重合体を用い、乳酸系ポリエステル樹脂(B)層の原料として融点が175℃のD-乳酸比率が1%であるL-乳酸系共重合体を用い、両原料を別々の2台の押出し機で熔融押出しし、フィードブロックで合流させた後にTダイより200℃で押出し、冷却ドラムで急冷して(B/A/B)構成の厚さ400 μ mの未延伸積層フィルムを得た。

【0025】

該未延伸積層フィルムをまず縦方向に75℃で3.4倍、次いで横方向に85℃で5.5倍延伸した後、155℃で熱処理を行い、降温過程で3%の弛緩処理をあたえて25 μ mのフィルムを得た。このフィルムのB/A/B各層の厚み構成比率はそれぞれ2/21/2の比率であった。

【0026】

以上の製膜工程により得られたフィルムは官能試験でどの方向にも容易に切断することができ、またフィルムをひねると、そのままのひねった状態を維持できた。また、本フィルムは製膜及びスリット時にも破断等のトラブルは無く生産性

も良好であった。

【0027】

(実施例2)

実施例1と同じ原料及び方法でB/A/B各層の厚み構成比率のみ4/17/4に変更した25 μ mのフィルムを得た。該フィルムも実施例1よりも少し抵抗のある手切れ性となった以外はひねり固定性も良好であった。

【0028】

(比較例1)

実施例1と同じ原料及び方法でB/A/B各層の厚み構成比率のみ10/5/10に変更して25 μ mのフィルムを得た。かくして得られたフィルムは良好な引き裂き性を有せず、またひねり試験においても元に戻り、ひねり固定性は得られなかった。

【0029】

(比較例2)

実施例1と同じ原料及び方法で熱処理温度のみを130℃に変更して25 μ mのフィルムを得た。かくして得られたフィルムは良好な引き裂き性を有せず、またひねり試験においても元に戻り、ひねり固定性は得られなかった。

【0030】

(比較例3)

乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の原料としての融点が169℃のD-乳酸比率が1.2%であるL-乳酸系共重合体を用い、変更した以外は全て実施例1と同じ方法、条件、厚み比率で25 μ mのフィルムを得た。このフィルムは、易引き裂き性は認められず、またフィルムをひねり試験においても元に戻り、ひねり固定性は得られなかった。

【0031】

実施例ならびに比較例で得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フィルム厚み	μm	25	25	25	25	25
A 層厚み	μm	21	17	5	21	5
B 層比率	%	16	32	80	16	80
A 層樹脂融点	$^{\circ}\text{C}$	145	145	145	145	169
B 層樹脂融点	$^{\circ}\text{C}$	175	175	175	175	175
熱処理温度	$^{\circ}\text{C}$	155	155	155	130	155
端裂抵抗	N	5	10	34	31	55
引き裂き性	—	◎	○	×	×	×
ひねり固定性	—	○	○	×	×	×

【0032】

【発明の効果】

本発明によって得られる乳酸系延伸ポリエステルフィルムは、セロハンの有する易引き裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、かつ乳酸系ポリエステルフィルム本来の耐熱性、保香性、強靱性等も合わせもつ環境対応型フィルムであり、食品、医薬品、電子部品等の包装材料、テープ素材として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、セロハンフィルムの特長である易引き裂き性、ひねり固定性、透明性を有し、且つ脂肪族系ポリエステルフィルムの特長である耐熱性、保香性、強靱性等を合わせて有する環境対応型の生分解性フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 乳酸系ポリエステル樹脂(A)層の少なくとも片面に、(A)の融点 Tm_A に対し $Tm_B \geq Tm_A + 10^\circ\text{C}$ なる融点 Tm_B を有する樹脂(B)を、フィルム全体の厚さに対して(B)が5～60%の厚みになるように積層した未延伸積層フィルムを、少なくとも一軸方向に延伸した後、 $Tm_A - 10^\circ\text{C} \leq T_s < Tm_B + 10^\circ\text{C}$ を満たす温度 T_s にて熱処理を行い乳酸系ポリエステルフィルムの製造する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社